

真空ラインの製作及び分子蒸留法による有機化合物の精製に関する検討

第3技術室

漆崎 美智遠

1. はじめに

高沸点の有機化合物は、通常、真空蒸留あるいはカラムクロマトグラム法等で精製する。真空蒸留は、高温での処理を必要とするため化合物が蒸留中に分解したり、蒸留温度の面で限界がある。一方、カラムクロマトグラム法は、有機化合物の精製に関して有効な手段であるが、労力、コスト及び廃液の面で問題が残る。

派遣先の研究室では、高沸点化合物の精製用として高価な分子蒸留装置を購入した。分子蒸留は、沸点まで温度を上げずに高真空状態 ($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$) で蒸留する方法である。この方法は、通常の真空蒸留より $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 低い温度で蒸留を行うことができ、上記の問題を解決できる可能性がある。また、分子蒸留は沸点以下の広い温度範囲で行うことができ、通常の蒸留のように明確な沸点は示さない。しかしながら、分子蒸留の装置には必須条件の1つとして 10^{-4} mmHg 以上の高真空を維持する必要が求められる。

今回の研修では、分子蒸留装置に必要な専用の真空ラインを製作するとともに、高沸点化合物等について分子蒸留法による精製の条件を検討する。

2. 実施期間

研修期間は、平成14年9月1日から平成15年3月20日まで。

3. 実施場所

研修の実施場所は、派遣先である工学部・材料開発工学科・高分子合成化学研究室で行った。

4. 分子蒸留の概要

物質を蒸留する時、真空にすると蒸留速度は増し、また蒸留温度も低くてすむ。常圧では蒸発する分子が空気と衝突する確率が真空中に比べはるかに大きいため、空気分子の存在による蒸発の抑制が起こる。真空状態では、蒸留する分子が空気分子や蒸留分子と1回衝突して、次に衝突するまでの距離、平均自由行路は高真空になるほど長くなる。従って、系を高真空 ($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$) にして分子の平均自由行路を大きくして蒸留する方法が分子蒸留である。

5. 分子蒸留装置

分子蒸留装置には、ポット式 (pot still)、流下式 (falling-film still) および遠心式 (centrifugal still) の三つに分類される¹⁾。今回、研究室で購入した

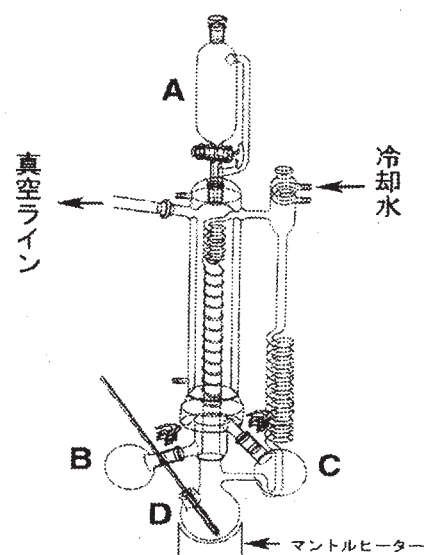


Fig. 1 分子蒸留装置

装置は、流下式の分子蒸留装置（桐山製作所製）であり、概要を Fig. 1 に示す。この装置の特徴は、試料を薄い液膜にし、加熱時間も短く、試料量も比較的少量ですむ。図中の A は試料を入れる滴下ロート、B および C は受器、D は加熱媒体容器（加熱媒体としてシリコンオイル）である。分子蒸留は、装置を真空ライン（真空度： $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg）に接続した後、試料は A より中心部の加熱用の円筒管の上端に導かれ、らせん状の円筒管（D で所定温度に加熱）を薄膜となって展開しながら蒸発する。そして外側の冷却面に凝縮する部分（C）と蒸発しないで流れる部分（B）に分けられる。

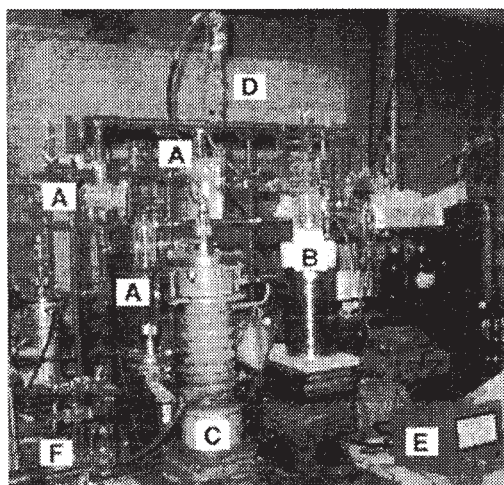


Fig. 2 組み立てた真空ライン

6. 実験結果

6-1 真空ラインの組み立て

分子蒸留では、系を高真空にする必要がある。そこで高真空にするのに必要な専用のコンパクトでオイル拡散ポンプを接続した真空ラインの製作を試みた。真空活栓（18 mm ϕ ）及びトラップは購入したが、拡散ポンプ、ロータリーポンプ、スタンド、ガイスラー管等は研究室にある物あるいは廃品を利用した。組み立てた真空ライン装置を Fig. 2 に示す。図中の A は真空活栓、B はトラップ、C はオイル拡散ポンプ、D はガイスラー、E は電離真空計であり、F でロータリーポンプと接続する。トラップを液体窒素で冷却しながらロータリーポンプ及び拡散ポンプを作動させ、電離真空計（Fig. 2）を用いてラインの真空度を測定すると約 4 時間で 1.5×10^{-6} mmHg に達したので、分子蒸留装置専用として利用することにした。

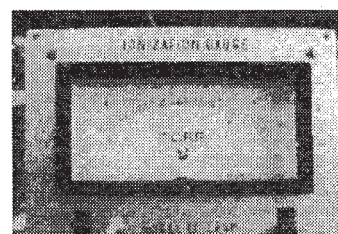


Fig. 3 電離真空計

6-2 高沸点化合物の分子蒸留

派遣先の研究室で合成している 1,6-ジエン誘導体のモノマーは、高沸点を有する液体（沸点： 100°C 以上/ 0.05 mmHg）あるいは固体である。液体の場合は減圧蒸留を繰り返して精製するが、微量の不純物は除去されない場合がある。そこで分子蒸留による不純物の除去を試みた。Fig. 1 の A に試料を入れ、C の加熱温度を $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ と種々変えて分子蒸留を行った。B あるいは C の受器にトラップされた蒸留物の純度を調べるため、核磁気共鳴スペクトル（NMR）を測定した。何れの場合も蒸発しない B 部分の蒸留物の NMR スペクトルに不純物に関するピークの減少が見られた。しかしながら微量の不純物の完全な除去には至らなかった。尚、モノマーは合成に非常に手間がかかり、収率も低いため、収率の向上を目的として減圧蒸留残渣（沸点： 150°C 以上/ 0.05 mmHg）からのモノマーの回収についても試みた。

7. まとめ

真空ラインは、分子蒸留装置用あるいは通常の減圧蒸留（減圧度： 0.03 mmHg 以下）にも利用できることを考慮し、コンパクトに設計したので組み立てに非常に労力を要した。また一部、廃品を利用したため接続個所が多くなり苦勞した。分子蒸留は蒸留によるロスが大きく少量の試料には不向きである。装置には受器部（2 箇所）が少なく留分を分けることが出来なかった。

8. 文献

- 1) 柿沢 寛(執筆), 新実験化学講座 I, 基本操作 [I], 日本化学会編, 丸善, 419 (1975 年)